

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002152

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-041335
Filing date: 18 February 2004 (18.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2005/002152

02.03.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 2月18日

出願番号
Application Number: 特願2004-041335

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

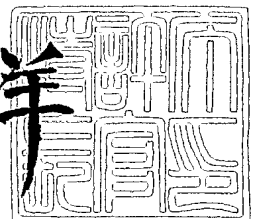
J P 2 0 0 4 - 0 4 1 3 3 5

出願人
Applicant(s): 財団法人川村理化学研究所

2005年 4月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2005-3030682

【書類名】 特許願
【整理番号】 EPX030043
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 73/00
C03B 20/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区南千束 2 - 7 - 7
【氏名】 金 仁華

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県佐倉市大崎台 1 - 2 8 大日本インキ佐倉寮 A - 1 0 3
【氏名】 袁 健軍

【特許出願人】
【識別番号】 000173751
【氏名又は名称】 財団法人川村理化学研究所

【代理人】
【識別番号】 100088764
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 勝利
【電話番号】 03(5203)7758

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005795
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9902076

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー結晶がシリカで被覆された複合体。

【請求項 2】

前記直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーが線状ポリマーである請求項 1 記載の複合体。

【請求項 3】

前記直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーが星状ポリマーである請求項 1 記載の複合体。

【請求項 4】

前記直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーが櫛状ポリマーである請求項 1 記載の複合体。

【請求項 5】

前記直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーが、直鎖状ポリエチレンイミンブロックと、他のポリマーブロックとのブロックコポリマーからなるものである請求項 1～4 のいずれかに記載の複合体。

【請求項 6】

前記直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー中のポリエチレンイミン骨格の割合が 40 モル%以上である請求項 1～5 のいずれかに記載の複合体。

【請求項 7】

前記ポリマー結晶が、太さがナノメートルオーダーの繊維状ポリマー結晶である請求項 1～6 のいずれかに記載の複合体。

【請求項 8】

前記ポリマー結晶が、ナノメートルオーダーの繊維状ポリマー結晶が物理的な結合により会合した三次元形状を有する請求項 1～6 のいずれかに記載の複合体。

【請求項 9】

前記ポリマー結晶が、ナノメートルオーダーの繊維状ポリマー結晶が会合した三次元形状を有する結晶が、さらに物理的な結合により会合した三次元網目構造を有する請求項 1～6 のいずれかに記載の複合体。

【請求項 10】

前記繊維状ポリマー結晶の太さが 5～30 nm の範囲にある請求項 7～9 のいずれかに記載の複合体。

【請求項 11】

前記三次元網目構造が、架橋剤による化学的な結合で架橋された請求項 10 に記載の複合体。

【請求項 12】

前記ポリマー結晶中に蛍光性物質が含まれた請求項 1～11 のいずれかに記載の複合体。

【請求項 13】

前記複合体中のシリカの含有量が 30～90 質量%の範囲にある請求項 1～12 のいずれかに記載の複合体。

【請求項 14】

直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーと、水又は水と親水性有機溶媒の混合溶媒とを混合し、該混合液を加熱して前記直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを溶解させ、次いで、該溶液の温度を低下させて直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー結晶を形成させて、該ポリマー結晶からなる三次元網目構造中に水又は水と親水性有機溶媒の混合溶媒を包含するヒドロゲルを得た後、該ヒドロゲル中にアルコキシシランを加えることからなる直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー結晶とシリカとの複合体の製造方法。

【請求項 15】

前記アルコキシシランが、テトラアルコキシシラン類、トリアルコキシアシルシラン類

からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 4 に記載の複合体の製造方法。

【請求項 1 6】

前記アルコキシシランが、テトラアルコキシシラン類、トリアルコキシアルキルシラン類からなる群から選ばれる少なくとも二種混合物である請求項 1 4 に記載の複合体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリマー結晶とシリカとの複合体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーのポリマー結晶がシリカで被覆された有機無機複合体に関し、より詳しくは、そのポリマー結晶表面でシリカゲルが形成され、ポリマー結晶の形状を複写したシリカのコーティング層を有するポリマー結晶とシリカとの複合体、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

珪素は地殻上で酸素に次ぐ第二番目を誇る豊富な存在であり、自然界の石英、水晶、オパール、雲母、石綿などはよく知られている珪素の酸化物である。規則的な空間構造やパターン構造を有するシリカ材料の創製は、材料科学分野において大きな研究課題であり、これに関する技術開発が大きく進歩している。

【0003】

シリカ材料にある種の構造を発現させるための方法としては、分子組織体をテンプレートとして用い、その組織体周辺でシリカを固定化する方法が、該分野において広く用いられている。このテンプレートには、界面活性剤（非特許文献1参照）、ブロックポリマー（非特許文献2参照）、ウイルス、バクテリア（非特許文献3参照）などが使用されており、これらをテンプレートとして合成されるナノ空洞を有するシリカ、例えば、MCM-41（メソポーラス）シリーズの材料は、触媒、電子材料、ナノフィルター、バイオ工学などへの応用が可能である。これら材料に関しては、より精密な構造の制御へ向けた研究がなされており、空洞の大きさ、並び方、あるいは球状のシリカ中での空洞制御などが検討されている。

【0004】

一方、このようなナノ空洞の制御と並行して、シリカの形状をナノからミクロンさらにはマクロスケールまでに制御する技術が注目されている。これは生態系でのバイオシリカに啓発されたことに一因がある（非特許文献4参照）。自然界のバイオシリカとしては、珪藻類を取りあげることができる。珪藻類は、その体形をシリカで構成し、その上に複雑かつ精密な形状とパターンを有する。そのシリカの構築には、タンパク質、またはポリペプチドが関わる（非特許文献5参照。）が、これらは、シリカの固定化反応の触媒として作用したり、シリカ形状成長の足場を提供したりする。このような生体系バイオシリカの形成において、欠かせない化学構造体がポリアミンである。ポリアミンは、ペプチド構造に組み込まれることで働くか、または独自に一定分子量のポリアミンとしてポリペプチドと共に働くものである（非特許文献6参照）。

【0005】

上記したように、ポリアミンの存在下で、例えば、珪酸、珪酸ナトリウムまたはアルコキシシラン等のシリカソースを、室温でシリカゲルとして固定化できることは、ここ数年広く知られるようになった。しかし、それらは通常ポリアミンを水中溶解させ、その水溶液中でのシリカソースのゾルゲル反応により行われるものであるため、シリカゲルが形成できても、そのシリカゲルの形状を制御することはできず、規則的な構造を有するシリカゲルの実現は困難であった。

【0006】

【非特許文献1】 C.T.Kresge et al., Nature, (1992), 359, p. 710

【非特許文献2】 A.Monnier et al., Science, (1993), 261, p1299

【非特許文献3】 S.A.Davis et al., Nature, (1997), 385, p420

【非特許文献4】 W.E.G.Muller Ed., Silicon Biomineralization: Biology-Biotechnology-Molecular Biology-Biotechnology, (2003), Springer

【非特許文献5】 N.Kroger et al., Science, (1999), 286, p. 1129

【非特許文献6】 N.Kroger et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, (2000), 97, p14133

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明が解決しようとする課題は、多様な形状に制御されたポリマー結晶とシリカとの複合体、およびポリマー結晶とシリカとの複合体の簡便な製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

水中ゾルゲル反応から、シリカをある特定形状に作り上げるためには、三つの重要な条件が不可欠であると考えられる。それは、(1)形状を誘導するテンプレート、(2)シリカソースを濃縮する足場、(3)シリカソースを重合させる触媒である。

【0009】

本発明においては、これら条件を満たすため、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを使用する。直鎖状ポリエチレンイミンは水中可溶であるが、室温では結晶体として存在し、この結晶がテンプレートの働きをする。また、該結晶表面には不可避免的に結晶に関わりがないフリーなポリエチレンイミンの鎖が多数存在し、これらフリーな鎖は結晶表面に垂れている状態である。これらの鎖はシリカソースを引き寄せる足場であり、同時にシリカソースを重合させる触媒の働きをする。

【0010】

これにより、本発明の複合体は直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー結晶表面でゾルゲル反応が進行し、結晶表面がシリカで被覆されたポリマー結晶とシリカとの複合体となる。また、本発明でのポリマー結晶の形状がシリカに複写されるので、本発明の複合体は様々な複雑な形状を有する。

【0011】

また、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー結晶は、水の存在下で形状を容易に制御できるヒドロゲルを与えるため、該ヒドロゲルを任意の形状に成形した後、ヒドロゲル中のポリマー結晶同士を、二つ以上の官能基を有する化合物による化学結合で架橋した後、ゾルゲル反応を行うことで、大きなシリカゲル固まりの中に、個々の結晶形状が取り込まれたポリマー結晶とシリカとの複合体の成形体を得られる。

【0012】

すなわち本発明は、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー結晶がシリカで被覆された複合体、及び該複合体の成形体を提供するものである。

【0013】

さらに本発明は、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーと、水又は水と親水性有機溶媒の混合溶媒とを混合し、該混合液を加熱して前記直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを溶解させ、次いで、該溶液の温度を低下させて直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー結晶を形成させて、該ポリマー結晶からなる三次元網目構造中に水又は水と親水性有機溶媒の混合溶媒を包含するヒドロゲルを得た後、該ヒドロゲル中にアルコキシシランを加えることからなる直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー結晶とシリカとの複合体の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】**【0014】**

本発明のポリマー結晶とシリカとの複合体は、ナノメートルオーダーの繊維状ポリマー結晶の表面上だけで進行するシリカソースのゾルゲル反応により、一定の厚さのシリカがそのナノメートルオーダーの繊維状ポリマー結晶を被覆することでできる。また、このナノメートルオーダーの繊維状ポリマー結晶は、これを形成するポリマーの構造に起因する多様な空間配置や会合によりマイクロメートルオーダーの多様な三次元形状を形成できる。さらに、この三次元形状が三次元網目構造を形成できるため、ミリメートルオーダー以上のマクロな形状制御も可能である。これら各種形状が被覆するシリカ層により固定できるため、本発明のポリマー結晶とシリカとの複合体は、複雑な構造を容易に実現すること

ができる。

【0015】

また、本発明のポリマー結晶とシリカとの複合体は、複雑な形状のポリマー結晶同士を化学結合で架橋することができるが、その際、ポリマー結晶が分散した水や水性溶液、あるいはポリマー結晶を含有するヒドロゲルを任意の形状にし、ポリマー結晶間を架橋で固定し、マクロな形状の固まりを得てから、シリカソースのゾルゲル反応させることにより、シリカが被覆された複合体のマクロな形状の成形体を簡便に製造できる。この時、マクロな形状の複合体中には、マイクロメートルオーダーの三次元形状を有する複合体が存在し、さらに該マイクロメートルオーダーの三次元形状を有する複合体中にはナノメートルオーダーの繊維状の複合体が存在する。従って、本発明は形状次元をナノメートルオーダー、マイクロメートルオーダー、そしてミリメートルオーダー以上のマクロまで広げたポリマー結晶とシリカとの複合体を簡単に製造できる。

【0016】

また、本発明のポリマー結晶とシリカとの複合体の形成において、その結晶体中に機能性物質、例えば、蛍光物質など機能性化合物を含有させることが可能であり、含有させた機能性物質に由来する機能を発現させることもできる。

【0017】

また、ポリマー結晶とシリカとの複合体中の直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー結晶は、産業上の利用分野が広く、バイオ分野やナノ材料など先端材料開発、例えば、導電性材料、金属ナノファイバー、酸化金属ナノファイバー、ナノ空間でのポリマー・金属錯体、生物高分子のキャリアー、防菌剤、殺菌剤、抗ウイルス、化粧品など多くの領域にも利用が試みられていることから、本発明の複合体はこれらの領域での応用が可能である。

【0018】

更に、本発明のポリマー結晶とシリカとの複合体中のポリマー結晶は焼結により簡単に除去できるので、管状の空間が含まれるシリカナノチューブの製造にも応用でき、触媒、バイオ材料、ナノフィルターなどの用途にも応用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の複合体は、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー結晶がシリカ（酸化ケイ素）で被覆されたものである。

【0020】

[直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー]

本発明でいう直鎖状ポリエチレンイミン骨格とは、二級アミンのエチレンイミン単位を主たる構造単位とするポリマー骨格をいう。該骨格中においては、エチレンイミン単位以外の構造単位が存在していてもよいが、ポリマー結晶を形成させるためには、ポリマー鎖の一定鎖長が連続的なエチレンイミン単位であることが好ましい。該直鎖状ポリエチレンイミン骨格の長さは、該骨格を有するポリマーが結晶を形成できる範囲であれば特に制限されないが、好適にポリマー結晶を形成するためには、該骨格部分のエチレンイミン単位の繰り返し単位数が10以上であることが好ましく、20～10000の範囲であることが特に好ましい。

【0021】

本発明において使用するポリマーは、その構造中に直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するものであればよく、その形状が線状、星状または櫛状であっても、水中または水と水溶性有機溶媒混合の水性媒体中で結晶体を与えることができる。

【0022】

また、これら線状、星状または櫛状のポリマーは、直鎖状ポリエチレンイミン骨格のみからなるものであっても、直鎖状ポリエチレンイミン骨格からなるブロック（以下、ポリエチレンイミンブロックと略記する。）と他のポリマーブロックとのブロックコポリマーからなるものであってもよい。他のポリマーブロックとしては、例えば、ポリエチレング

リコール、ポリプロピオニルエチレンイミン、ポリアクリルアミドなどの水溶性のポリマーブロック、あるいは、ポリスチレン、ポリオキサゾリン類のポリフェニルオキサゾリン、ポリオクチルオキサゾリン、ポリドデシルオキサゾリン、ポリアクリレート類のポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートなどの疎水性のポリマーブロックを使用できる。これら他のポリマーブロックとのブロックコポリマーとすることで、ポリマー結晶の形状や特性を調整することができる。

【0023】

直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーが、ブロックコポリマーである場合の該ポリマー中における直鎖状ポリエチレンイミン骨格の割合は、ポリマー結晶を形成できる範囲であれば特に制限されないが、好適にポリマー結晶を形成するためには、ポリマー中の直鎖状ポリエチレンイミン骨格の割合が40モル%以上であることが好ましく、50モル%以上であることがさらに好ましい。

【0024】

上記直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーは、その前駆体となるポリオキサゾリン類からなる直鎖状の骨格を有するポリマー（以下、前駆体ポリマーと略記する。）を、酸性条件下またはアルカリ条件下で加水分解することで容易に得ることができる。従って、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの線状、星状、または櫛状などの形状は、この前駆体ポリマーの形状を制御することで容易に設計することができる。また、重合度や末端構造も、前駆体ポリマーの重合度や末端機能団を制御することで容易に調整できる。さらに、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するブロックコポリマーを形成する場合には、前駆体ポリマーをブロックコポリマーとし、該前駆体中のポリオキサゾリン類からなる直鎖状の骨格を選択的に加水分解することで得ることができる。

【0025】

前駆体ポリマーは、オキサゾリン類のモノマーを使用して、カチオン型の重合法、あるいは、マクロモノマー法などの合成方法により合成が可能であり、合成方法や開始剤を適宜選択することにより、線状、星状、あるいは櫛状などの各種形状の前駆体ポリマーを合成できる。

【0026】

ポリオキサゾリン類からなる直鎖状の骨格を形成するモノマーとしては、メチルオキサゾリン、エチルオキサゾリン、メチルビニルオキサゾリン、フェニルオキサゾリンなどのオキサゾリンモノマーを使用できる。

【0027】

重合開始剤としては、分子中に塩化アルキル基、臭化アルキル基、ヨウ化アルキル基、トルエンスルホニルオキシ基、あるいはトリフルオロメチルスルホニルオキシ基などの官能基を有する化合物を使用できる。これら重合開始剤は、多くのアルコール類化合物の水酸基を他の官能基に変換させることで得られる。なかでも、官能基変換として、臭素化、ヨウ素化、トルエンスルホン酸化、およびトリフルオロメチルスルホン酸化されたものは重合開始効率が高いため好ましく、特に臭化アルキル、トルエンスルホン酸アルキルが好ましい。

【0028】

また、ポリ（エチレングリコール）の末端水酸基を臭素あるいはヨウ素に変換したもの、またはトルエンスルホニル基に変換したものを重合開始剤として使用することもできる。その場合、ポリ（エチレングリコール）の重合度は5～100の範囲であることが好ましく、10～50の範囲であれば特に好ましい。

【0029】

また、カチオン開環リビング重合開始能を有する官能基を有し、かつ光による発光機能、エネルギー移動機能、電子移動機能を有するポルフィリン骨格、フタロシアニン骨格、またはピレン骨格のいずれかの骨格を有する色素類は、得られるポリマーに特殊な機能を付与することができる。

【0030】

線状の前駆体ポリマーは、上記オキサゾリンモノマーを1価または2価の官能基を有する重合開始剤により重合することで得られる。このような重合開始剤としては、例えば、塩化メチルベンゼン、臭化メチルベンゼン、ヨウ化メチルベンゼン、トルエンスルホン酸メチルベンゼン、トリフルオロメチルスルホン酸メチルベンゼン、臭化メタン、ヨウ化メタン、トルエンスルホン酸メタンまたはトルエンスルホン酸無水物、トリフルオロメチルスルホン酸無水物、5-(4-ブロモメチルフェニル)-10,15,20-トリ(フェニル)ポルフィリン、またはブロモメチルピレンなどの1価のもの、ジブロモメチルベンゼン、ジヨウ化メチルベンゼン、ジブロモメチルビフェニレン、またはジブロモメチルアゾベンゼンなどの2価のものが挙げられる。また、ポリ(メチルオキサゾリン)、ポリ(エチルオキサゾリン)、または、ポリ(メチルビニルオキサゾリン)などの工業的に使用されている線状のポリオキサゾリンを、そのまま前駆体ポリマーとして使用することもできる。

【0031】

星状の前駆体ポリマーは、上記したようなオキサゾリンモノマーを3価以上の官能基を有する重合開始剤により重合することで得られる。3価以上の重合開始剤としては、例えば、トリブロモメチルベンゼン、などの3価のもの、テトラブロモメチルベンゼン、テトラ(4-クロロメチルフェニル)ポルフィリン、テトラブロモエトキシフタロシアニンなどの4価のもの、ヘキサブロモメチルベンゼン、テトラ(3,5-ジトシルルエチルオキシフェニル)ポルフィリンなどの5価以上のものが挙げられる。

【0032】

櫛状の前駆体ポリマーを得るためには、多価の重合開始基を有する線状のポリマーを用いて、該重合開始基からオキサゾリンモノマーを重合させることができるが、例えば、通常のエポキシ樹脂やポリビニルアルコールなどの側鎖に水酸基を有するポリマーの水酸基を、臭素やヨウ素等でハロゲン化するか、あるいはトルエンスルホン基に変換させた後、該変換部分を重合開始基として用いることでも得ることができる。

【0033】

また、櫛状の前駆体ポリマーを得る方法として、ポリアミン型重合停止剤を用いることもできる。例えば、一価の重合開始剤を用い、オキサゾリンを重合させ、そのポリオキサゾリンの末端をポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリプロピルアミンなどのポリアミンのアミノ基に結合させることで、櫛状のポリオキサゾリンを得ることができる。

【0034】

上記により得られる前駆体ポリマーのポリオキサゾリン類からなる直鎖状の骨格の加水分解は、酸性条件下またはアルカリ条件下のいずれの条件下でもよい。

酸性条件下での加水分解は、例えば、塩酸水溶液中でポリオキサゾリンを加熱下で攪拌することにより、ポリエチレンイミンの塩酸塩を得ることができる。得られた塩酸塩を過剰のアンモニウム水で処理することで、塩基性のポリエチレンイミンの結晶粉末を得ることができる。用いる塩酸水溶液は、濃塩酸でも、1mol/L程度の水溶液でもよいが、加水分解を効率的に行うには、5mol/Lの塩酸水溶液を用いることが望ましい。また、反応温度は80℃前後が望ましい。

【0035】

アルカリ条件下での加水分解は、例えば、水酸化ナトリウム水溶液を用いることで、ポリオキサゾリンをポリエチレンイミンに変換させることができる。アルカリ条件下で反応させた後、反応液を透析膜にて洗浄することで、過剰な水酸化ナトリウムを除去し、ポリエチレンイミンの結晶粉末を得ることができる。用いる水酸化ナトリウムの濃度は1~10mol/Lの範囲であればよく、より効率的な反応を行うには3~5mol/Lの範囲であることが好ましい。また、反応温度は80℃前後が好ましい。

【0036】

酸性条件下またはアルカリ条件下での加水分解における、酸またはアルカリの使用量は、ポリマー中のオキサゾリン単位に対し、1~10当量でよく、反応効率の向上と後処理の簡便化のためには、3当量程度とすることが好ましい。

【0037】

上記加水分解により、前駆体ポリマー中のポリオキサゾリン類からなる直鎖状の骨格が、直鎖状ポリエチレンイミン骨格となり、該ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーが得られる。

【0038】

また、直鎖状ポリエチレンイミンブロックと他のポリマーブロックとのブロックコポリマーを形成する場合には、前駆体ポリマーをポリオキサゾリン類からなる直鎖状のポリマーブロックと、他のポリマーブロックとからなるブロックコポリマーとし、該前駆体ポリマー中のポリオキサゾリン類からなる直鎖状のブロックを選択的に加水分解することで得ることができる。

【0039】

他のポリマーブロックが、ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)などの水溶性ポリマーブロックである場合には、ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)が、ポリ(N-ホルミルエチレンイミン)やポリ(N-アセチルエチレンイミン)に比べて、有機溶媒への溶解性が高いことを利用してブロックコポリマーを形成することができる。即ち、2-オキサゾリンまたは2-メチル-2-オキサゾリンを、前記した重合開始化合物の存在下でカチオン開環リビング重合した後、得られたリビングポリマーに、さらに2-エチル-2-オキサゾリンを重合させることによって、ポリ(N-ホルミルエチレンイミン)ブロックまたはポリ(N-アセチルエチレンイミン)ブロックと、ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)ブロックとからなる前駆体ポリマーを得る。該前駆体ポリマーを水に溶解させ、該水溶液にポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)ブロックを溶解する水とは非相溶の有機溶媒を混合して攪拌することによりエマルジョンを形成する。該エマルジョンの水相に、酸またはアルカリを添加することによりポリ(N-ホルミルエチレンイミン)ブロックまたはポリ(N-アセチルエチレンイミン)ブロックを優先的に加水分解させることにより、直鎖状ポリエチレンイミンブロックと、ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)ブロックとを有するブロックコポリマーを形成できる。

【0040】

ここで使用する重合開始化合物の価数が1および2の場合には、直鎖状のブロックコポリマーとなり、それ以上の価数であれば星型のブロックコポリマーが得られる。また、前駆体ポリマーを多段のブロックコポリマーとすることで、得られるポリマーも多段のブロック構造とすることも可能である。

【0041】

[ポリマー結晶]

上記ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーは、一次構造中の直鎖状ポリエチレンイミン骨格が、水又は水と親水性溶媒の混合溶液中で結晶性を発現してポリマー結晶を形成する。該ポリマー結晶は、水の存在下でのポリマー結晶同士の物理的な結合により三次元網目構造を有するヒドロゲルを形成することもでき、さらにポリマー結晶同士を架橋剤で架橋することにより化学的な架橋結合を有する架橋ヒドロゲルを形成することもできる。

【0042】

従来広く使用されてきたポリエチレンイミンは、環状エチレンイミンの開環重合により得られる分岐状ポリマーであり、その一次構造には一級アミン、二級アミン、三級アミンが存在する。従って、分岐状ポリエチレンイミンは水溶性であるが、結晶性は持たないため、分岐状ポリエチレンイミンを用いてヒドロゲルを作るためには、架橋剤による共有結合により網目構造を与えなくてはならない。しかしながら本発明に使用するポリマーが骨格として有する直鎖状ポリエチレンイミンは、二級アミンだけで構成されており、該二級アミン型の直鎖状ポリエチレンイミンは水溶性でありながら、優れた結晶性を有する。

【0043】

このような、直鎖状ポリエチレンイミンの結晶は、そのポリマーのエチレンイミン単位に含まれる結晶水数により、ポリマー結晶構造が大きく異なることが知られている(Y. Chatani et al., *Macromolecules*, 1981年、第14巻

、p. 315-321)。無水のポリエチレンイミンは二重螺旋構造を特徴とする結晶構造を優先するが、モノマー単位に2分子の水が含まれると、ポリマーはzigzag構造を特徴とする結晶体に成長することが知られている。実際、水中から得られる直鎖状ポリエチレンイミンの結晶は一つのモノマー単位に2分子水を含む結晶であり、その結晶は室温状態では水中不溶である。

【0044】

本発明における直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの結晶は、上記の場合と同様に直鎖状ポリエチレンイミン骨格の結晶発現により形成されるものであり、ポリマー形状が線状、星状、または櫛状などの形状であっても、一次構造に直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーであれば、ポリマーの結晶が得られる。

【0045】

本発明におけるポリマー結晶の存在はX線散乱により確認でき、広角X線回折計(WAXS)における 2θ 角度値で 20° 、 27° 、 28° 近傍の結晶性ヒドロゲル中の直鎖状ポリエチレンイミン骨格に由来するピーク値により確認される。

【0046】

また、本発明におけるポリマー結晶の示差走査熱量計(DSC)における融点は、ポリエチレンイミン骨格のポリマーの一次構造にも依存するが、概ねその融点が $45\sim 90^\circ\text{C}$ で現れる。

【0047】

本発明におけるポリマー結晶は、その結晶を構成するポリマー構造の幾何学的な形状や、分子量、一次構造中に導入できる非エチレンイミン部分、さらにはポリマー結晶の形成条件などの影響により各種形状を取り得ることができ、例えば繊維状、ブラシ状、星状などの形状を有する。

【0048】

上記ポリマー結晶は、 $5\sim 30\text{ nm}$ 程度のナノメートルオーダーの繊維状ポリマー結晶(以下、該結晶を繊維状ナノ結晶と略記する。)を基礎とするものであり、該繊維状ナノ結晶表面に存在するフリーなエチレンイミン鎖により、繊維状ナノ結晶同士が水素結合による物理的な結合で繋がれて空間に配置され、上記したような三次元形状に成長する。これらポリマー結晶間が、さらに物理的に結合して架橋構造を形成し、該ポリマー結晶の三次元網目構造を作り上げる。これらは水の存在下で生じるため、結果的には該三次元網目構造中に水を包含したヒドロゲルが与えられる。

【0049】

ここでいう三次元網目構造とは、通常の高分子ヒドロゲルと異なり、マイクロ、またはナノスケールの結晶同士が、その結晶表面に存在するフリーなエチレンイミン鎖の水素結合により、物理的に架橋化された網目構造を言う。従って、その結晶の融点以上の温度では、結晶が水中溶解されてしまい、三次元網目構造も解体される。ところが、それが室温に戻ると、ポリマー結晶が成長し、その結晶間では水素結合による物理的な架橋が形成するため、再び、三次元網目構造が現れる。

【0050】

本発明のポリマー結晶は、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーが室温の水に不溶である性質を利用し、該直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの水中での溶解-結晶変換により得ることができる。

【0051】

また、ヒドロゲルは、まず直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを一定量水中に分散し、該分散液を加熱することにより、ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの透明な水溶液を得る。次いで、加熱状態のポリマーの水溶液を室温に冷やすことにより得られる。該ヒドロゲルは、剪断力等の外力により変形を生じるが、概ねの形状を保持できるアイスクリームのような状態を有し、多様な形状に変形させることが可能である。

【0052】

上記ポリマー分散液の加熱温度は 100°C 以下が好ましく、 $90\sim 95^\circ\text{C}$ の範囲である

ことがより好ましい。また、ポリマー分散液中のポリマー含有量は、ヒドロゲルが得られる範囲であれば特に限定されないが、0.01~20質量%の範囲であることが好ましく、安定形状の結晶体からなるヒドロゲルを得るためには0.1~10質量%の範囲がさらに好ましい。このように、本発明においては、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを使用すると、ごく少量のポリマー濃度でもヒドロゲルを形成することができる。

【0053】

上記ポリマー水溶液の温度を室温まで低下させる過程により、得られるヒドロゲル中の結晶形状を調整することができる。例えば、ポリマー水溶液を80℃に1時間保持した後、1時間かけて60℃にし、該温度でさらに1時間保持する。その後1時間かけて40℃まで低下させた後、自然に室温まで下げることで、水溶液の水が流動性をなくした状態のヒドロゲル結晶体を得ることができる。また、上記ポリマー水溶液を一気に氷点の氷り水、または氷点下のメタノール/ドライアイス、あるいはアセトン/ドライアイスの冷媒液にて冷却させた後、その状態のものを室温のワータバスにて保持させることでヒドロゲル結晶体を得ることができる。さらには、上記のポリマー水溶液を室温のワータバスまたは室温空気環境にて、室温まで温度を低下させることで、ヒドロゲル結晶体を得ることができる。

【0054】

上記ポリマー水溶液の温度を低下させる工程は、得られるヒドロゲル中のポリマー結晶の形状に強く影響を与えるため、上記異なる工程により得られるヒドロゲル中のポリマーの結晶形態は同一ではない。

【0055】

上記のポリマー水溶液の温度を、濃度を一定として多段階的に低下させた場合、ヒドロゲル中におけるポリマーの結晶形態を、ファイバー状のポリマー結晶形態とすることができる。これを急冷した後、室温に戻した場合には、花卉状のポリマー結晶形態とすることができる。また、これをドライアイス上のアセトンで再度急冷して、室温に戻した場合、波状のポリマー結晶形態とすることができる。このように、本発明のヒドロゲル中におけるポリマーの結晶形態を、各種形状に設定することができる。

【0056】

上記により得られるヒドロゲルは、不透明なゲルであり、ゲル中にはポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの結晶が形成し、その結晶体同士の水素結合により物理的に架橋化され、三次元の物理的な網目構造を形成している。一旦形成したヒドロゲル中のポリマー結晶は室温中では不溶状態を保つが、加熱するとポリマー結晶が解離し、ヒドロゲルはゾル状態に変化してしまう。従って、本発明の物理的なヒドロゲルは、熱処理を行うことでゾルからゲル、またゲルからゾルへと可逆的な変化が可能である。

【0057】

本発明でいうヒドロゲルは三次元網目構造中に少なくとも水を含有するが、該ヒドロゲルの調製時に、水溶性有機溶剤を加えることで、有機溶剤を含有したヒドロゲルが得られる。該親水性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、アセトン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホンオキシド、ジオキシラン、ピロリドンなどの水溶性有機溶剤を取りあげることができる。

【0058】

有機溶剤の含有量は、水の体積に対し、0.1~5倍の範囲であることが好ましく、1~3倍の範囲であればより好ましい。

【0059】

上記親水性有機溶媒を含有させることにより、ポリマー結晶の形態を変えることができ、単純な水系と異なる形態の結晶を与えることができる。例えば、水中では繊維状の広がりを持つ分岐結晶形態であっても、その調製に一定量のエタノールが含まれた場合、繊維が収縮したような球状結晶形態を得ることができる。

【0060】

本発明でいうヒドロゲル調製時に、他の水溶性ポリマーを加えることで、水溶性ポリマ

ーを含有するヒドロゲルが得られる。該水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリメチルオキサゾリン、ポリエチルオキサゾリンなどを取りあげることができる。

【0061】

水溶性ポリマーの含有量は、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの質量に対し、0.1～5倍の範囲であることが好ましく、0.5～2倍の範囲であればより好ましい。

【0062】

上記水溶性ポリマーを含有させることによって、ポリマー結晶の形態を変えることができ、単純な水系と異なる形態の結晶を与えることができる。また、ヒドロゲルの粘性を増大させ、ヒドロゲルの安定性を向上させることに有効である。

【0063】

上記方法で得られたヒドロゲルを、ポリエチレンイミンのアミノ基と反応する2官能基以上を含む化合物で処理することで、ヒドロゲル中のポリマー結晶表面同士を化学結合でリンクさせた架橋ヒドロゲルを得ることができる。

【0064】

前記アミノ基と室温状態で反応できる2官能基以上を含む化合物としては、アルデヒド類架橋剤、エポキシ類架橋剤、酸クロリド類、酸無水物、エステル類架橋剤を用いることができる。アルデヒド類架橋剤としては、例えば、マロニルアルデヒド、スクシニルアルデヒド、グルタリルアルデヒド、アジホイルアルデヒド、フタロイルアルデヒド、イソフタロイルアルデヒド、テレフタロイルアルデヒドなどがあげられる。また、エポキシ類架橋剤としては、例えば、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、グリシジルクロライド、グリシジルプロマイドなどがあげられる。酸クロリド類としては、例えば、マロニル酸クロリド、スクシニル酸クロリド、グルタリル酸クロリド、アジホイル酸クロリド、フタロイル酸クロリド、イソフタロイル酸クロリド、テレフタロイル酸クロリドなどがあげられる。また、酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、スクシニル酸無水物、グルタリル酸無水物などがあげられる。また、エステル類架橋剤としては、マロニル酸メチルエステル、スクシニル酸メチルエステル、グルタリル酸メチルエステル、フタロイル酸メチルエステル、ポリエチレングリコールカルボン酸メチルエステルなどがあげられる。

【0065】

架橋反応は、得られたヒドロゲルを架橋剤の溶液に浸す方法にでも、架橋剤溶液をヒドロゲル中に加える方法でも可能である。この際、架橋剤は系内での浸透圧変化と共に、ヒドロゲル内部へ浸透し、そこで結晶体同士を水素結合で繋いでエチレンイミンの窒素原子との化学反応を引き起こす。

【0066】

架橋反応は、ポリエチレンイミン結晶体表面のフリーなエチレンイミンとの反応により進行するが、その反応を結晶内部では起こらないようにするためには、ヒドロゲルを形成する結晶体の融点以下の温度で反応を行うことが望ましく、さらには架橋反応を室温で行うことが最も望ましい。

【0067】

架橋反応を室温で進行させる場合には、ヒドロゲルを架橋剤溶液と混合した状態で放置しておくことで、架橋ヒドロゲルを得ることができる。架橋反応させる時間は、数分から数日でよく、概ね一晩放置することで好適に架橋が進行する。

【0068】

架橋剤量はヒドロゲル形成に用いるポリエチレンイミン骨格を有するポリマー中のエチレンイミンユニットのモル数に対し、0.05～20%であればよく、それが1～10%であればもっと好適である。

【0069】

上記ヒドロゲルは、ゲル化剤が結晶性のポリマーであるため多様なモルフォロジーのゲル構造を発現できる。また少量のポリマー結晶であっても水中で好適に三次元網目構造を形成するため高い水保持性を有する。さらに、使用する直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーは構造設計や合成が容易であり、かつヒドロゲルの調整が簡便である。また、該ヒドロゲル中のポリマー結晶間を架橋剤により架橋することにより、ヒドロゲルの形状を固定化できる。

【0070】

[複合体]

上記ポリマー結晶とシリカとの複合体は、上記のポリマー結晶の水中分散液またはポリマー結晶のヒドロゲル中に、通常のゾルゲル反応において使用できる溶媒にシリカソースを溶解した溶液を加えて、室温下でゾルゲル反応させることにより容易に得ることができる。

【0071】

シリカソースとして用いる化合物としては、テトラアルコキシシラン類、アルキルトリアルコキシシラン類などが挙げられる。

【0072】

テトラアルコキシシラン類としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラ-*t*-ブトキシシランなどを挙げられる。

【0073】

アルキルトリアルコキシシラン類としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*i*s*o*-プロピルトリメトキシシラン、*i*s*o*-プロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシトキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシトキシプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、*p*-クロロメチルフェニルトリメトキシシラン、*p*-クロロメチルフェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシアンなどを挙げられる。

【0074】

複合体を与える上記ゾルゲル反応は、水、あるいは水と親水性有機溶媒の混合溶液などの水性液体中、ポリマー結晶の存在下で進行するが、その反応は水性液体相では起こらず、結晶体の表面で進行する。従って、複合化反応条件ではポリマー結晶が溶解することがなければ、反応条件は任意である。

【0075】

ポリマー結晶を不溶とするためには、ゾルゲル反応の際、親水性有機溶媒を含む水性液体中、水の存在が20%以上とすることが好ましく、それが40%以上であればさらに好ましい。

【0076】

ゾルゲル反応においては、ポリエチレンイミンのモノマー単位であるエチレンイミンに対し、シリカソースであるアルコキシシランの量を過剰とすれば好適に複合体を形成できる。過剰の度合いとしては、エチレンイミンに対し4~1000倍等量の範囲であることが好ましい。

【0077】

また、ポリマー結晶を形成する際の水、水性液体中のポリマー濃度はそのポリマー中に

含まれるポリエチレンイミンの量を基準に、0.1～30%にすることが好ましい。

【0078】

ゾルゲル反応の時間は1分から数日まで様々であるが、アルコキシシランの反応活性が高いメトキシシラン類の場合は、反応時間は1分～24時間でよく、反応効率を上げることから、反応時間を30分～5時間に設定すればさらに好適である。また、反応活性が低い、エトキシシラン類、ブトキシシラン類の場合は、ゾルゲル反応時間が24時間以上が好ましく、その時間を一週間程度とすることも望ましい。

【0079】

本発明の複合体は多様な形状を有することが大きな特徴であるが、その形状はポリマー結晶の形状の拡大複写である。従って、ゾルゲル反応前に、まず水中または水性媒体中でポリマー結晶を成長させ、ポリマー結晶の形状を調整することにより複合体形状を制御できる。水中または水性液体中でのポリマー結晶およびポリマー結晶由来のヒドロゲルの調製は上記した通りである。

【0080】

得られる複合体の形状は、レタス状、ファイバー状、スポンジ状、アスター状、サボテン状、タンポポ状など様々な三次元形状に調整できる。これら複合体の大きさは $3\mu\text{m}$ ～1mm程度のマイクロメートルオーダーの大きさとし、この大きさの形状は、基本ユニットと見られる20～30nmの太さの繊維状複合体の会合と空間配置から形成された三次元形状である。この基本ユニットとなる20～30nm太さの繊維状複合体には5nm程度の芯が含まれ、その芯は直鎖ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの繊維状ナノ結晶である。即ち、上記マイクロメートルオーダーの三次元形状は、該繊維状ナノ結晶同士が、水中で水素結合による物理的な結合で繋がれて空間に配置されて各種形状の三次元形状のテンプレートとなり、このテンプレートに沿ってシリカが固定化されることにより、20～30nmの太さの繊維状複合体が相互に会合して空間に配置された形態を形成したものであると考えられる。

【0081】

これらの形状は、上記したようにポリマー構造の幾何学的な形状や、分子量、一次構造中に導入できる非エチレンイミン部分、さらにはポリマー結晶の形成条件等により調整でき、使用するポリマーの分子構造、重合度、組成、及びポリマー結晶調製時の温度低下の方法によく依存する。

【0082】

例えば、直鎖ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーとして、重合度が300以上の線状ポリエチレンイミンを使用し、80℃以上のところから自然に常温まで低下させてポリマー結晶を得た後、該ポリマー結晶を用いてゾルゲル反応することにより、レタス状の三次元形状を有する複合体を得ることができる。レタス状の複合体において葉を形成する部分の厚みはポリマーを結晶化させる際の濃度が低下するにつれて厚くなるが、濃度が2%以上では、葉の部分の厚みは100nm前後であり、濃度が1%以下では葉の部分の厚みは500nm前後となる。

【0083】

また、星型ポリエチレンイミンを使用する場合には、その核となる中心残基の構造を変えることでも、得られる複合体の形状を制御することができる。例えば、中心残基がポリフィリンのような大きなパイ平面を持つものである場合、得られる複合体の三次元形状はアスター状であり、一つのアスター形状の結晶大きさは2～6 μm 程度である。濃度が1%以上ではアスターのアーム数は少なく、各々のアームは結束する傾向があり、それ以下の濃度では、アーム数が多く、各々のアームは別れる傾向がある。また、中心残基がベンゼン環のような小さい構造の場合、得られる複合体は多くの糸が結束されたファイバー状であり、そのファイバーが相互に絡み合い、全体としてスポンジ状の三次元形状を形成する。一つのアスター形状の結晶太さは150nm前後である。

【0084】

また、上記繊維状複合体の会合と空間配置から形成される様々な三次元形状の複合体同

士がさらに会合して、ミリメートルオーダー以上の大きさのマクロな形状の複合体を形成することもできる。これは、水中や水性液体中で直鎖ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの繊維状ナノ結晶が水中で水素結合による物理的な結合で繋がれて空間に配置されて各種形状のポリマー結晶となり、該ポリマー結晶同士が、さらに物理的な結合により三次元網目構造を形成して、これがシリカで固定化されることによって、三次元形状を有する複合体同士が会合した形態を有するものである。

【0085】

さらにポリマー結晶間が化学結合で架橋された架橋ヒドロゲルを用いることにより、複合体のマクロな形状を制御して、複合体を各種形状の成形体とすることもできる。その形状や大きさは、架橋ヒドロゲル調製時に用いた容器の大きさ及び形状と同一なものにすることができ、例えば、円盤状、円柱状、プレート状、球状などの任意の形状に調製できる。さらに、架橋ヒドロゲルを切断したり、削ったりすることにより、目的の形に成形することもできる。このように成形した架橋ヒドロゲルをシリカソースの溶液に浸せきさせることにより、ポリマー結晶とシリカとの複合体からなる成形体が簡単に得られる。シリカソースの溶液に浸せきする時間としては、使用するシランソースの種類により1時間～1週間と様々であるため適宜調製する必要があるが、メトキシシラン類の溶液中では1～48時間程度であればよく、エトキシシラン類の溶液中では、1～7日間程度が好適である。

【0086】

通常、本発明の複合体はポリマー結晶とシリカとから構成され、複合体中のシリカの含有量は、反応条件などにより一定の幅で変化するが、複合体全体の30～90質量%の範囲のものを得ることができる。

シリカの含有量はゾルゲル反応の際用いたポリエチレンイミンポリマーの量、すなわちヒドロゲル中のポリマー濃度が増えることにつれて増える。また、ゾルゲル反応時間を長くする事により増大する。

【0087】

本発明の複合体は、上記したように様々な形状を有し、その形状は一次形状、二次形状、三次形状と分けることができる。一次形状では、ナノメートルオーダーの太さを有する繊維状複合体であり、二次形状では、その大きさはマイクロメートルオーダーであり、形状はポリマー分子構造、分子量、分子組成、結晶形成条件などにより、レタス状、ファイバー状、スポンジ状、アスター状、サボテン状、タンポポ状などの三次元形状へ多様に変化する。ただし、その形状は選択的であり、決まった分子に決まった条件では一種の形状しか取り得ない。三次形状では、一次、二次形状を含むマクロな形状であり、その形状は各種加工により成形することができる。

【0088】

本発明での複合体は、シリカ層の内部にポリエチレンイミンのナノ結晶が含まれるが、そのポリマーに蛍光性物質を組み込むことができる。例えば、ポルフィリンを中心にした星状ポリエチレンイミンを用いることで、ポルフィリンの残基が複合体中に取り込まれる。また、例えば、ポリエチレンイミンの側鎖に少量のピレン類、例えば、ピレンアルデヒド（好ましくは、イミンに対し10モル%以下）を反応させたポリマー結晶を用いることで、ピレン残基を複合体に取り込むことができる。さらに、ポリエチレンイミンの塩基に酸性基、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基を有するポルフィリン類、フタロシアニン類、ピレン類など蛍光性染料を（好ましくは、イミンのモル数に対し0.1モル%以下）少量混合させ、その結晶体をテンプレートとし得た複合体中には、これらの蛍光性物質を取り込むことができる。

【0089】

本発明の複合体は従来のシリカ材料作成時における形状制御の困難さを完全にクリアした斬新な複合体であり、その応用には業種、領域を問わず、大きな期待が寄せられる。また、本発明の複合体は、内部に直鎖ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーからなる糸状のナノ結晶体が含まれるので、シリカ材料の全般応用領域にはもちろんのこと、ポリ

エチレンイミンが応用される領域においても有用な材料である。

【実施例】

【0090】

以下、実施例および参考例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。特に断らない限り、「%」は「質量%」を表す。

【0091】

[X線回折法による複合体の分析]

単離乾燥した複合体を測定試料用ホルダーにのせ、それを株式会社リガク製広角X線回折装置「Rint-Ultima」にセットし、Cu/K α 線、40kV/30mA、スキャンスピード1.0°/分、走査範囲10~40°の条件で測定を行った。

【0092】

[示差熱走査熱量法によるの複合体の分析]

単離乾燥した複合体を測定パッチにより秤量し、それをPerkin Elmer製熱分析装置「DSC-7」にセットし、昇温速度を10℃/分として、20℃から90℃の温度範囲にて測定を行った。

【0093】

[走査電子顕微鏡による複合体の形状分析]

単離乾燥した複合体をガラススライドに乗せ、それをキーエンス製表面観察装置VE-7800にて観察した。

【0094】

[透過電子顕微鏡による複合体の観察]

単離乾燥した複合体を炭素蒸着された銅グリッドに乗せ、それを(株)トプコン、ノーランインスツルメント社製EM-002B、VOYAGER M3055高分解能電子顕微鏡にて観察した。

【0095】

(合成例1)

<線状のポリエチレンイミン(L-PEI)の合成>

市販のポリエチルオキサゾリン(数平均分子量50000, 平均重合度5000, Aldrich社製)5gを、5Mの塩酸水溶液20mLに溶解させた。その溶液をオイルバスにて90℃に加熱し、その温度で10時間攪拌した。反応液にアセトン50mLを加え、ポリマーを完全に沈殿させ、それを濾過し、メタノールで3回洗浄し、白色のポリエチレンイミンの粉末を得た。得られた粉末を¹H-NMR(重水)にて同定したところ、ポリエチルオキサゾリンの側鎖エチル基に由来したピーク1.2ppm(CH₃)と2.3ppm(CH₂)が完全に消失していることが確認された。即ち、ポリエチルオキサゾリンが完全に加水分解され、ポリエチレンイミンに変換されたことが示された。

【0096】

その粉末を5mLの蒸留水に溶解し、攪拌しながら、その溶液に15%のアンモニア水50mLを滴下した。その混合液を一晩放置した後、沈殿したポリマー結晶粉末を濾過し、その結晶粉末を冷水で3回洗浄した。洗浄後の結晶粉末をデシケータ中で室温乾燥し、線状のポリエチレンイミン(L-PEI)を得た。収量は4.2g(結晶水含有)であった。ポリオキサゾリンの加水分解により得られるポリエチレンイミンは、側鎖だけが反応し、主鎖には変化がない。従って、L-PEIの重合度は加水分解前の5000と同様である。

【0097】

(合成例2)

<ポルフィリン中心の星状ポリエチレンイミン(P-PEI)合成>

Jin et al., J. Porphyrin & Phthalocyanine, 3, 60-64 (1999); Jin, Macromol. Chem. Phys., 204, 403-409 (2003) に示された方法により、前駆体ポリマーであるポルフィリン中心星型ポリメチルオキサゾリンの合成を次の通り行った。

【0098】

三方コック付の50mlの二口フラスコをアルゴンガスで置換した後、0.0352gのテトラ(p-ヨードメチルフェニル)ポリオキサゾリン(TOMPP)、8.0mlのN,N-ジメチルアセトアミドを加えて、室温で攪拌し、TIMPPを完全に溶解させた。この溶液にポルフィリンに対し、1280倍モル数に相当する2-メチル-2-オキサゾリン3.4ml(3.27g)を加えてから、反応液の温度を100℃にし、24時間攪拌した。反応液温度を室温に下げた後、10mlのメタノールを加えた後、混合液を減圧濃縮した。残留物を15mlのメタノール中に溶解し、その溶液を100mlのテトラヒドロフランに注ぎ、重合体を沈殿させた。同一方法で、重合体を再沈殿させ、吸引ろ過後、得られた重合体をP₂O₅が置かれたデシケータに入れ、1時間アスピレータで吸引乾燥した。さらに、真空ポンプにて減圧し、真空下24時間乾燥して前駆体ポリマーを得た。収量は3.05g、収率は92.3%であった。

【0099】

得られた前駆体ポリマー(TPMO-P)のGPCによる数平均分子量は28000で、分子量分布は1.56であった。また、¹H-NMRにより、重合体アームにおけるエチレンプロトンと重合体中心におけるポルフィリンのピロール環プロトンとの積分比を計算した処、各アームの平均重合度は290であった。従って、¹H-NMRによる数平均分子量は99900と推定された。¹H-NMRによる数平均分子量値がGPCでの数平均分子量値を大きく上回することは、星型高分子における一般特徴であることに一致する。

【0100】

この前駆体ポリマーを用い、上記合成例1と同様の方法によりポリメチルオキサゾリンを加水分解し、4本のポリエチレンイミンがポルフィリン中心に結合された星状ポリエチレンイミン(P-PEI)を得た。¹H-NMR(TMS外部標準、重水中)測定の結果、加水分解前の前駆体ポリマーの側鎖メチルに由来した1.98ppmのピークは完全に消失した。

【0101】

(合成例3)

<ベンゼン環中心の星状ポリエチレンイミン(B-PEI)合成>

Jin, J. Mater. Chem., 13, 672-675 (2003)に示された方法に従い、前駆体ポリマーであるベンゼン環中心に6本のポリメチルオキサゾリンのアームが結合した星状ポリメチルオキサゾリンを次の通り行った。

【0102】

磁気攪拌子がセットされたスリ口試験管中に、重合開始剤としてヘキサキス(ブロモメチル)ベンゼン0.021g(0.033mmol)を入れ、試験管の口に三方コックをつけた後、真空状態にしてから窒素置換を行った。窒素気流下で三方コックの導入口からシリンジを用いて2-メチル-2-オキサゾリン2.0ml(24mmol)、N,N-ジメチルアセトアミド4.0mlを順次加えた。試験管をオイルバス上で60℃まで加熱し、30分間保ったところ、混合液は透明になった。透明混合液をさらに100℃まで加熱し、その温度で20時間攪拌して、前駆体ポリマーを得た。この混合液の¹H-NMR測定から、モノマーの転化率は98%であった。この転化率によりポリマーの平均重合度を見積もったところ、各アームの平均重合度は115であった。また、GPCによる分子量測定では、ポリマーの質量平均分子量は22700であり、分子量分布は1.6であった。

【0103】

この前駆体ポリマーを用い、上記合成例1と同様な方法によりポリメチルオキサゾリンを加水分解し、6本のポリエチレンイミンがベンゼン環コアに結合した星状ポリエチレンイミンB-PEIを得た。¹H-NMR(TMS外部標準、重水中)測定の結果、加水分解前の前駆体ポリマーの側鎖メチルに由来した1.98ppmのピークは完全に消失した。

【0104】

得られた星状ポリメチルオキサゾリンを、上記合成例 1 と同様な方法により加水分解し、6 本のポリエチレンイミンがベンゼン環コアに結合した星状ポリエチレンイミン (B-PEI) を得た。

【0105】

(合成例 4)

<ブロック共重合体 PEG-b-PEI の合成>

数平均分子量が 4000 のポリエチレングリコールの方末端にトシレートが結合したポリマーを重合開始剤 (PEG-I) として用い、前駆体ブロックポリマーであるポリエチレングリコールとポリオキサゾリンのブロック共重合体を次の通り行った。

【0106】

磁気攪拌子がセットされたスリ口試験管中に、重合開始剤として PEG-I を 1.5 g (0.033 mmol) 取り入れ、試験管の口に三方コックをつけた後、真空状態にしてから窒素置換を行った。窒素気流下で三方コックの導入口からシリンジを用いて 2-メチル-2-オキサゾリン 6.0 ml (72 mmol)、N, N-ジメチルアセトアミド 20.0 ml を順次加えた。試験管をオイルバス上で 100℃まで加熱し、その温度で 24 時間攪拌して前駆体ブロックポリマーを得た。得られた混合液の $^1\text{H-NMR}$ 測定から、モノマーの転化率は 100% であることがわかった。

【0107】

精製後の前駆体ブロックポリマーの収率は 93% であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定において、ポリマー末端トシル基を基準とした各積分比を求めたが、PEG の重合度は 45、ポリオキサゾリンの重合度は 93 であった。即ち、ブロックポリマーの平均重合度は 138 であった。また、GPC による分子量測定では、ポリマーの数平均分子量は 12000 であり、分子量分布は 1.27 であった。

【0108】

この前駆体ブロックポリマーを用い、上記合成例 1 と同様の方法によりポリオキサゾリンを加水分解し、PEG にポリエチレンイミンが結合したブロック共重合体 (PEG-b-PEI) を得た。 $^1\text{H-NMR}$ (TMS 外部標準、重水中) 測定の結果、加水分解前の前駆体ポリマーの側鎖メチルに由来した 1.98 ppm のピークは完全に消失した。

【0109】

(実施例 1)

<線状ポリエチレンイミン系からの複合体>

合成例 1 で得られた L-PEI 粉末を一定量秤量し、それを蒸留水中に分散させて表 1 に示した各種濃度の L-PEI 分散液を作成した。これら分散液をオイルバスにて、90℃に加熱し、濃度が異なる完全透明な水溶液を得た。その水溶液を室温に放置し、自然に室温までに冷やし、不透明な L-PEI ヒドロゲル (11) ~ (15) を得た。得られたヒドロゲルは、剪断力を加えると変形を生じるが、概ねの形状を保持できるアイスクリーム状態のヒドロゲルであった。

【0110】

得られたヒドロゲル (15) につき、X線回折測定を行った結果、20.7°、27.6°、28.4° に散乱強度のピークが表れることが確認された。また、熱量分析装置による吸熱状態変化の測定結果により、64.7℃で吸熱のピークが確認された。これら測定結果より、ヒドロゲル中における L-PEI の結晶の存在が確認された。

【0111】

【表 1】

表 1 L-PEI 各濃度から得た複合体

No	11	12	13	14	15
L-PEI 濃度 (%)	0.25	0.5	1.0	2.0	3.0
TMSO/EtOH (1/1) mL	1	1	2	2	2

【0112】

これで得られたヒドロゲル 1 mL 中に、表 1 に示したように、テトラメトキシシラン (TMSO) とエタノールの 1/1 (体積比) の混合液を 1 mL または 2 mL 加え、アイスクリーム状態のものを軽く一分間かき混ぜた後、そのまま 40 分放置した。その後、過剰なアセトンで洗浄し、それを円心分離器にて 3 回洗浄を行った。固形物を回収し、室温で乾燥し、複合体 11~15 を得た。複合体 14 の X 線回折測定から、 20.5° 、 27.2° 、 28.2° に散乱強度のピークが表れた。

【0113】

得られた複合体を走査型顕微鏡により観察したところ、複合体 11~15 はいずれもレタス状の形状であった。得られた複合体 14 の走査型顕微鏡写真を図 1 に示した。また、該複合体 14 を透過型電子顕微鏡により観察したところ、図 2 に示したように太さが約 5 nm のポリマー結晶表面にシリカが被覆されていることが確認された。

【0114】

(実施例 2)

< ポルフィリン含有星状ポリエチレンイミンを用いる複合体 >

実施例 1 において、L-PEI 粉末を用いる代わりに合成例 2 で合成した P-PEI を使用し、実施例 1 と同様な方法により、表 2 に示した各濃度の P-PEI ヒドロゲル (21) ~ (25) を得た。得られたヒドロゲルは、剪断力を加えると変形を生じるが、概ねの形状を保持できるアイスクリーム状態のヒドロゲルであった。

【0115】

得られたヒドロゲル (25) につき、X 線回折測定を行った結果、 20.4° 、 27.3° 、 28.1° に散乱強度のピークが表れることが確認された。また、熱量分析装置による吸熱状態変化の測定結果により、 64.1°C で吸熱のピークが確認された。これら測定結果より、ヒドロゲル中における P-PEI の結晶の存在が確認された。

【0116】

【表 2】

表 2 P-PEI 各濃度から得た複合体

No	21	22	23	24	25
P-PEI 濃度 (%)	0.25	0.5	1.0	2.0	3.0
TMSO/EtOH (1/1) mL	1	1	2	2	2

【0117】

これで得られたヒドロゲル 1 mL 中に、表 2 に示したように、テトラメトキシシラン (TMSO) とエタノールの 1/1 (体積比) の混合液を 1 mL または 2 mL 加え、アイスクリーム状態のものを軽く一分間かき混ぜた後、そのまま 40 分放置した。その後、過剰なアセトンで洗浄し、それを円心分離器にて 3 回洗浄を行った。固形物を回収し、室温で乾燥し、複合体 21~25 を得た。複合体 24 の X 線回折測定を行った結果、シリカ被覆前と同様な散乱ピークが 20.5° 、 27.4° 、 28.1° に表れた。

【0118】

得られた複合体を走査型顕微鏡により観察したところ、複合体 21~25 はいずれもアスター形状であった。得られた複合体 24 の走査型顕微鏡写真を図 3 に示した。

【0119】

(実施例 3)

< ベンゼン環中心のポリエチレンイミンを用いる複合体 >

実施例 3 において、L-PEI 粉末を用いる代わりに合成例 3 で合成した B-PEI を使用し、実施例 1 と同様な方法により、表 3 に示した各濃度の B-PEI ヒドロゲル (31) ~ (35) を得た。得られたヒドロゲルは、剪断力を加えると変形を生じるが、概ねの形状を保持できるアイスクリーム状態のヒドロゲルであった。得られたヒドロゲルのゲル化温度を表 3 に示した。

【0120】

得られたヒドロゲル(34)につき、X線回折測定を行った結果、 20.3° 、 27.3° 、 28.2° に散乱強度のピークが表れることが確認された。また、熱量分析装置による吸熱状態変化の測定結果により、 55.3° に吸熱のピークが確認された。これら測定結果より、ヒドロゲル中におけるB-PEIの結晶の存在が確認された。

【0121】

【表3】

表3 B-PEI各濃度から得た複合体

No	31	32	33	34	35
B-PEI 濃度 (%)	0.25	0.5	1.0	2.0	3.0
TMOS/EtOH (1/1) mL	1	1	2	2	2

【0122】

これで得られたヒドロゲル1mL中に、表3に示したように、テトラメトキシシラン(TMSO)とエタノールの1/1(体積比)の混合液を1mLまたは2mL加え、アイスクリーム状態のものを軽く一分間かき混ぜた後、そのまま40分放置した。その後、過剰なアセトンで洗浄し、それを円心分離器にて3回洗浄を行った。固形物を回収し、室温で乾燥し、複合体31~35を得た。複合体34のX線回折測定から、 20.5° 、 27.5° 、 28.3° に散乱強度のピークが表れた。

【0123】

得られた複合体を走査型顕微鏡により観察したところ、複合体31~35はいずれもファイバー状の形状が寄り集まったスポンジ形状であった。得られた複合体34の走査型顕微鏡写真を図4に示す。

【0124】

(実施例4)

<ブロックポリマーを用いるヒドロゲル>

実施例1において、L-PEI粉末を用いる代わりに合成例4で合成したPEG-b-PEIを使用し、実施例1と同様な方法により、濃度が5%のPEG-b-PEIヒドロゲル41を得た。

【0125】

これで得られたヒドロゲル1mL中に、テトラメトキシシラン(TMSO)とエタノールの1/1(体積比)の混合液を1.5mL加え、アイスクリーム状態のものを軽く一分間かき混ぜた後、そのまま40分放置した。その後、過剰なアセトンで洗浄し、それを円心分離器にて3回洗浄を行った。固形物を回収し、室温で乾燥し、実施例1と同様な方法で複合体41を得た。

【0126】

得られた複合体を走査型顕微鏡により観察したところ、複合体41はサボテン状の形状であった。得られた複合体34の走査型顕微鏡写真を図5に示す。

【0127】

(実施例5)

<有機溶媒が含まれるポリエチレンイミンヒドロゲルからの複合体>

実施例1における蒸留水の代わりに、蒸留水に表5に示した有機溶剤が含まれた、水と有機溶媒の混合溶液を使用した以外は実施例1における(14)と同様にして、有機溶媒含有ヒドロゲル(51)~(53)を得た。得られたヒドロゲルは、剪断力を加えると変形を生じるが、概ねの形状を保持できるアイスクリーム状態のヒドロゲルであった。

【0128】

【表 4】

表 4 有機溶剤含有ヒドロゲル中からの複合体

No	51	52	53
含有有機溶剤 溶剤含有量 (%)	アセトン 25	DMF 25	EtOH 25
L-PEI 濃度 (%)	1.0	1.0	1.0
TMOS/EtOH (1/1) mL	2	2	2

【0129】

これで得られたヒドロゲル 1 mL 中に、表 5 に示したように、テトラメトキシシラン (TMSO) とエタノールの 1/1 (体積比) の混合液を 1 mL または 2 mL を加え、アイスクリーム状態のものを軽く一分間かき混ぜた後、そのまま 40 分放置した。その後、過剰なアセトンで洗浄し、それを円心分離器にて 3 回洗浄を行った。固形物を回収し、室温で乾燥し、複合体 51~53 を得た。

【0130】

得られた複合体を走査型顕微鏡により観察したところ、複合体 51~53 はいずれも異なる形状であった。得られた複合体 51 の走査型顕微鏡写真を図 6 に、複合体 52 の走査型顕微鏡写真を図 7 に、複合体 53 の走査型顕微鏡写真を図 8 にそれぞれ示した。

【0131】

(実施例 6)

＜ジアルデヒドで架橋化されたポリエチレンイミンヒドロゲルからの複合体＞

実施例 1 で示されたように、L-PEI 濃度が 3% のヒドロゲル 1 mL に：20 mg) をプレート状に調製し、それを 10 mL のグルタルアルデヒドの水溶液 (5%) 中に加え、室温下 24 時間放置した。化学架橋化前のヒドロゲルはアイスクリーム状態であり、剪断力により任意に形を変えたが、化学架橋化処理により得られたヒドロゲルは一つの固まりとなり、剪断力による形の変化は起こらなかった。

【0132】

このプレートを TMOS/EtOH (1/1) の混合液 2 mL 中、24 時間浸せきした。このプレートを繰り返しアセトン中浸せきし、洗浄した。これにより複合体 61 を得た。

【0133】

得られた複合体 61 のプレートの走査型顕微鏡写真を図 9 に、該複合体プレートの表面の走査型顕微鏡写真を図 10 に示した。

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図 1】本発明の実施例 1 におけるレタス形状の複合体の走査型顕微鏡写真である。

【図 2】本発明の実施例 1 におけるレタス形状の複合体中のシリカで被覆されたポリマー結晶の透過電子顕微鏡写真である。

【図 3】本発明の実施例 2 におけるアスター形状の複合体の走査型顕微鏡写真である。

【図 4】本発明の実施例 3 におけるファイバー状スポンジ複合体の走査型顕微鏡写真である。

【図 5】本発明の実施例 4 におけるサボテン形状の複合体の走査型顕微鏡写真である。

【図 6】本発明の実施例 5 におけるアセトンを含む系からの複合体の走査型顕微鏡写真である。

【図 7】本発明の実施例 5 における DMF を含む系からの複合体の走査型顕微鏡写真である。

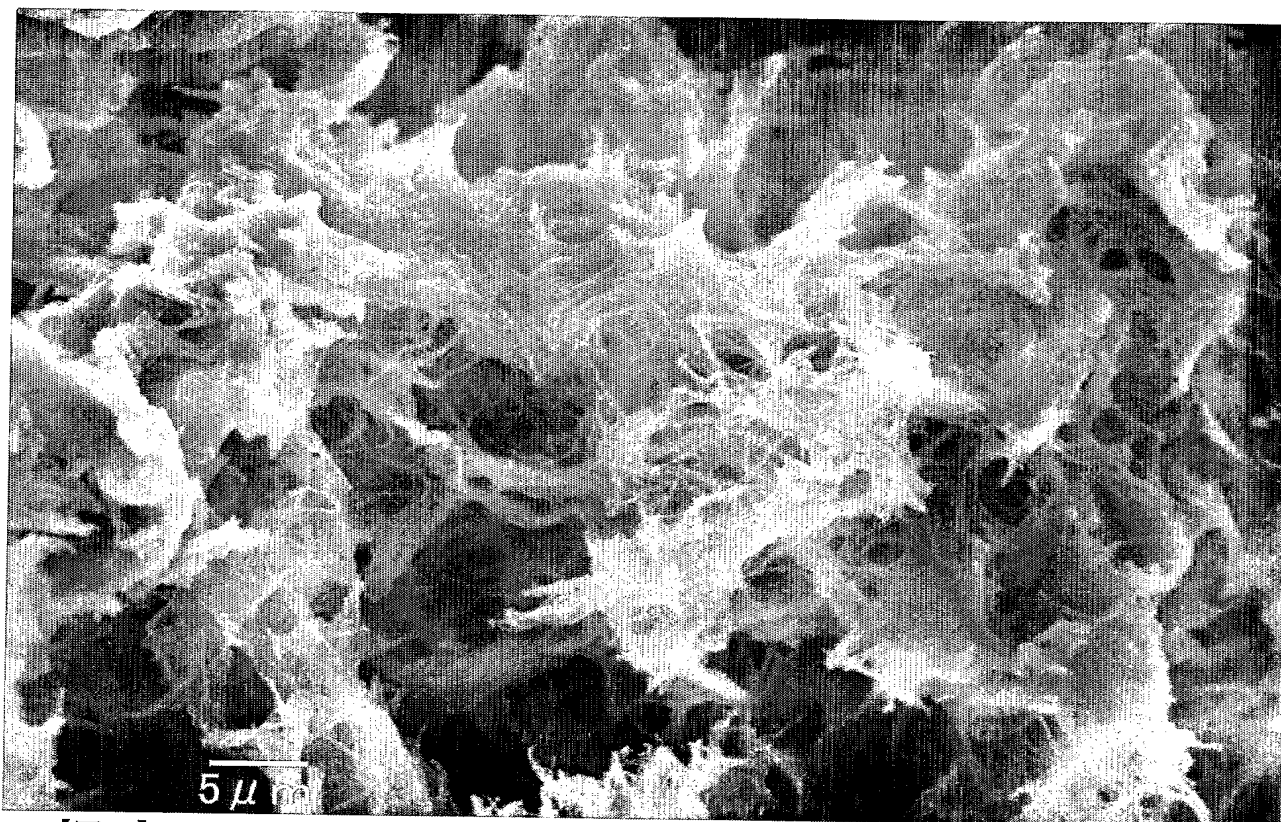
【図 8】本発明の実施例 5 におけるエタノールを含む系からの複合体の走査型顕微鏡写真である。

【図 9】 本発明の実施例 6 における化学結合により架橋した系からの複合体プレート
の走査型顕微鏡写真である。

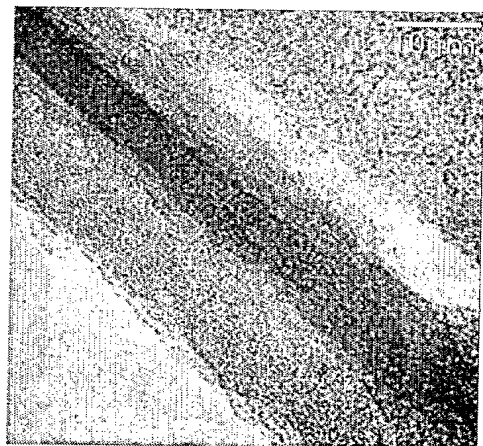
【図 1 0】 本発明の実施例 6 における化学結合により架橋した系からの複合体プレ
ート表面の走査型顕微鏡写真である。

【書類名】図面

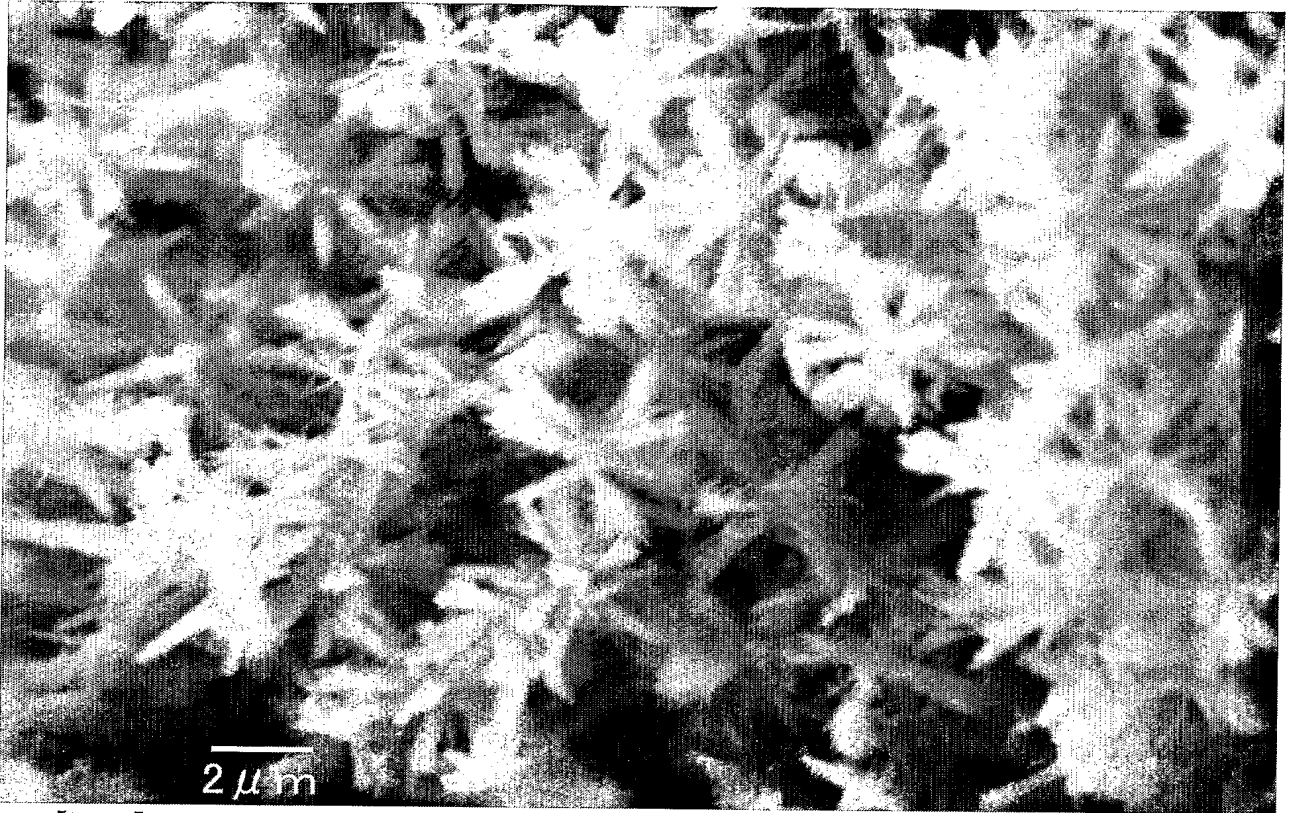
【図 1】



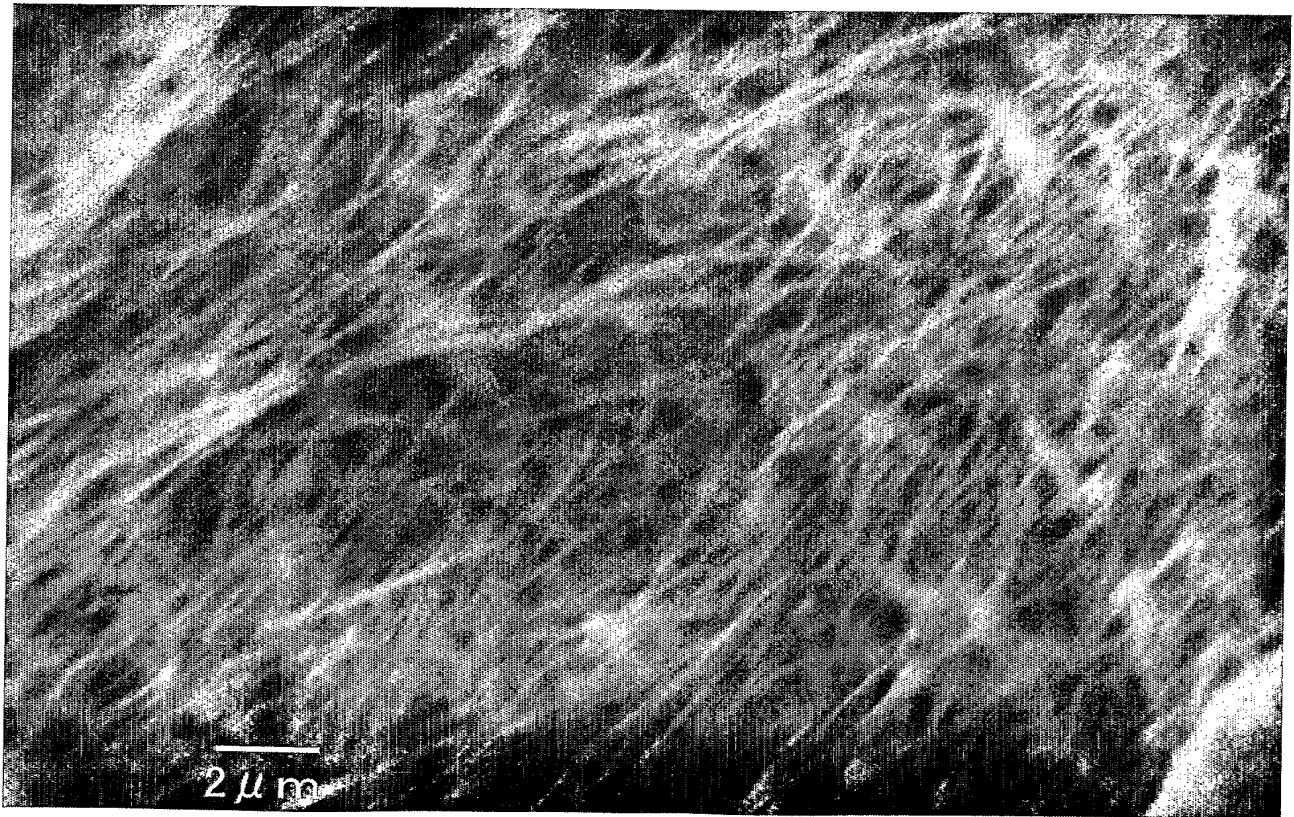
【図 2】



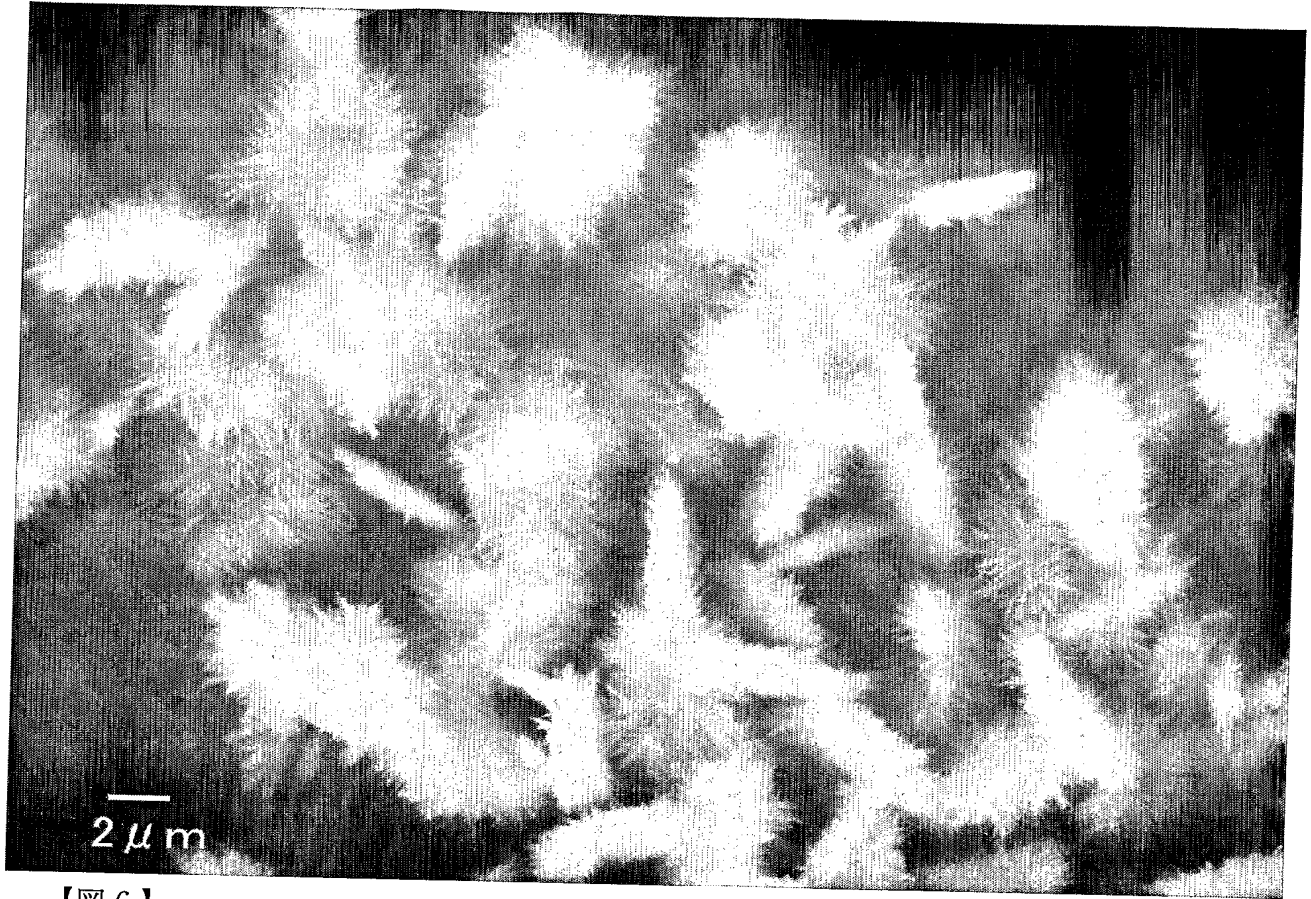
【図 3】



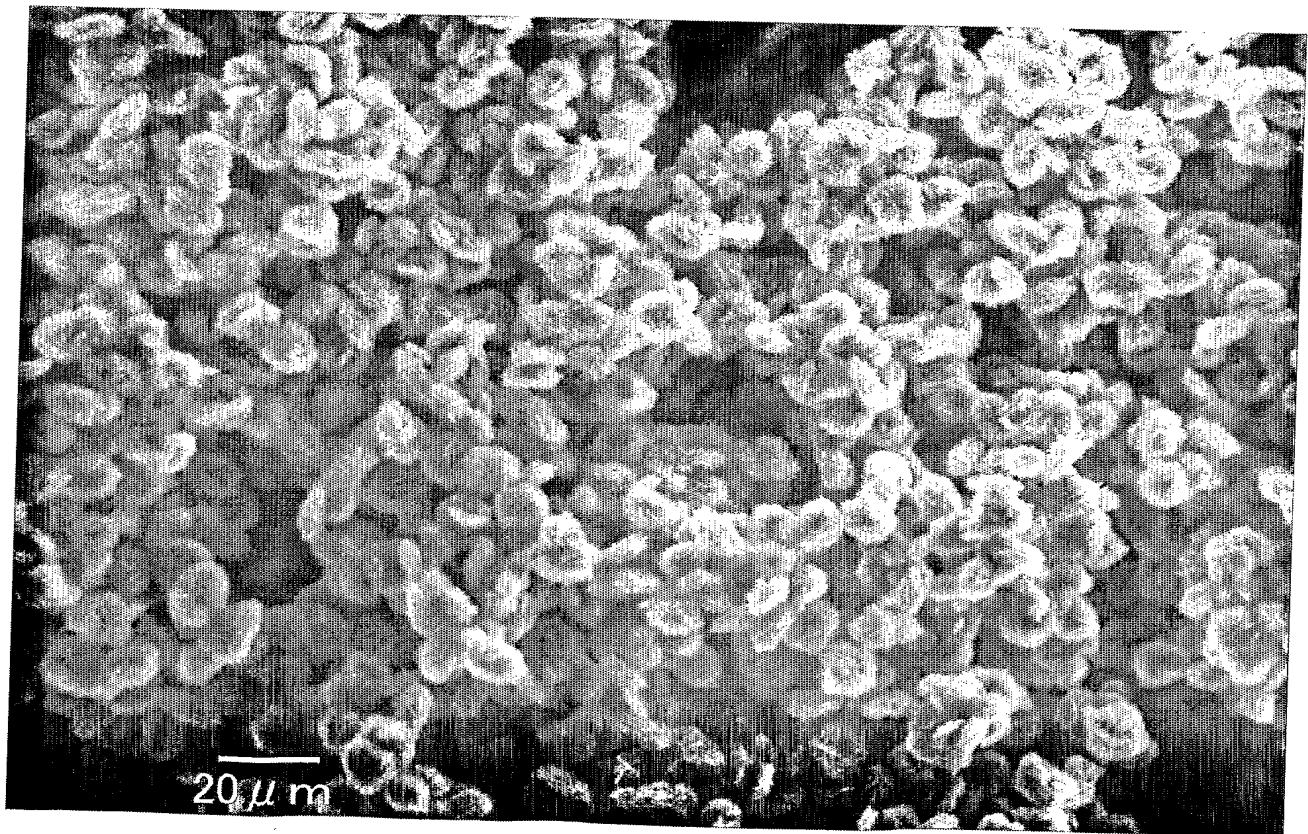
【図 4】



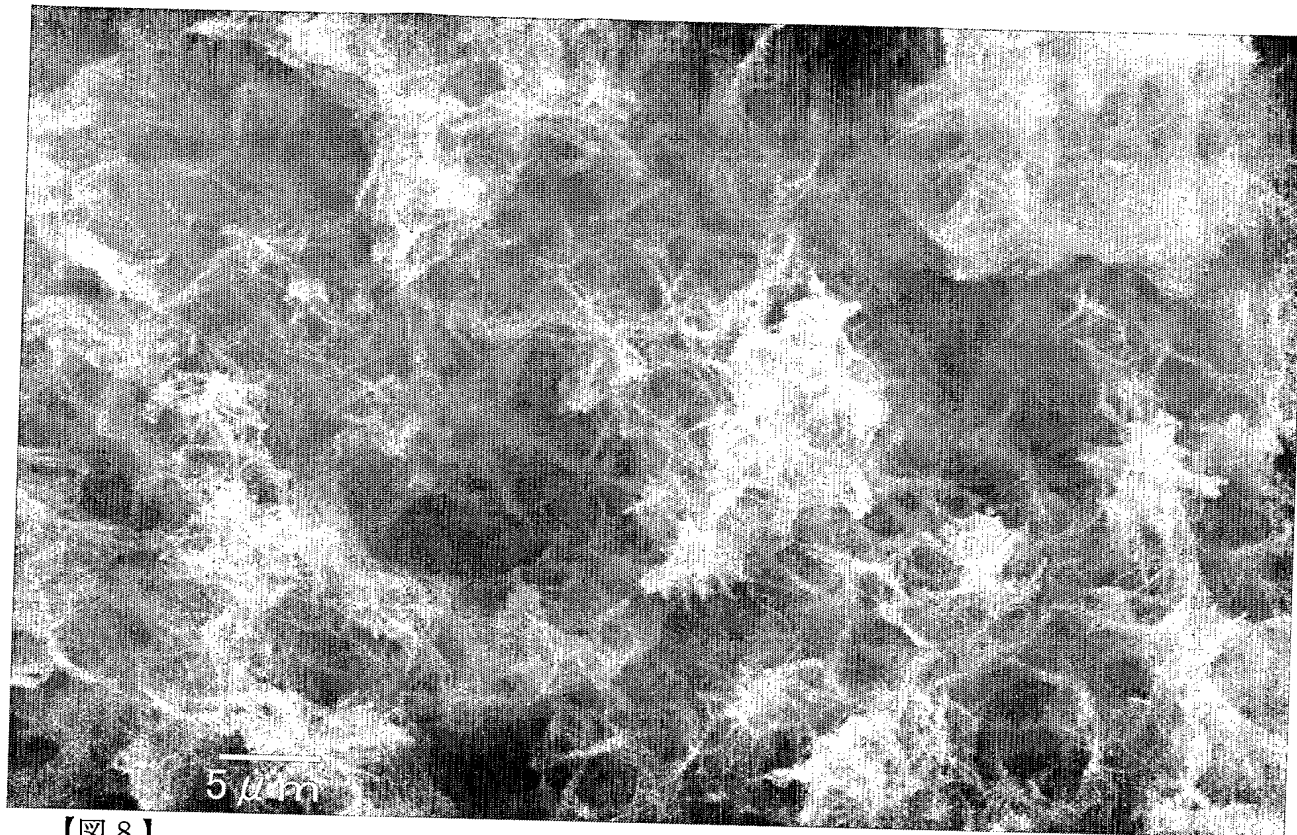
【図 5】



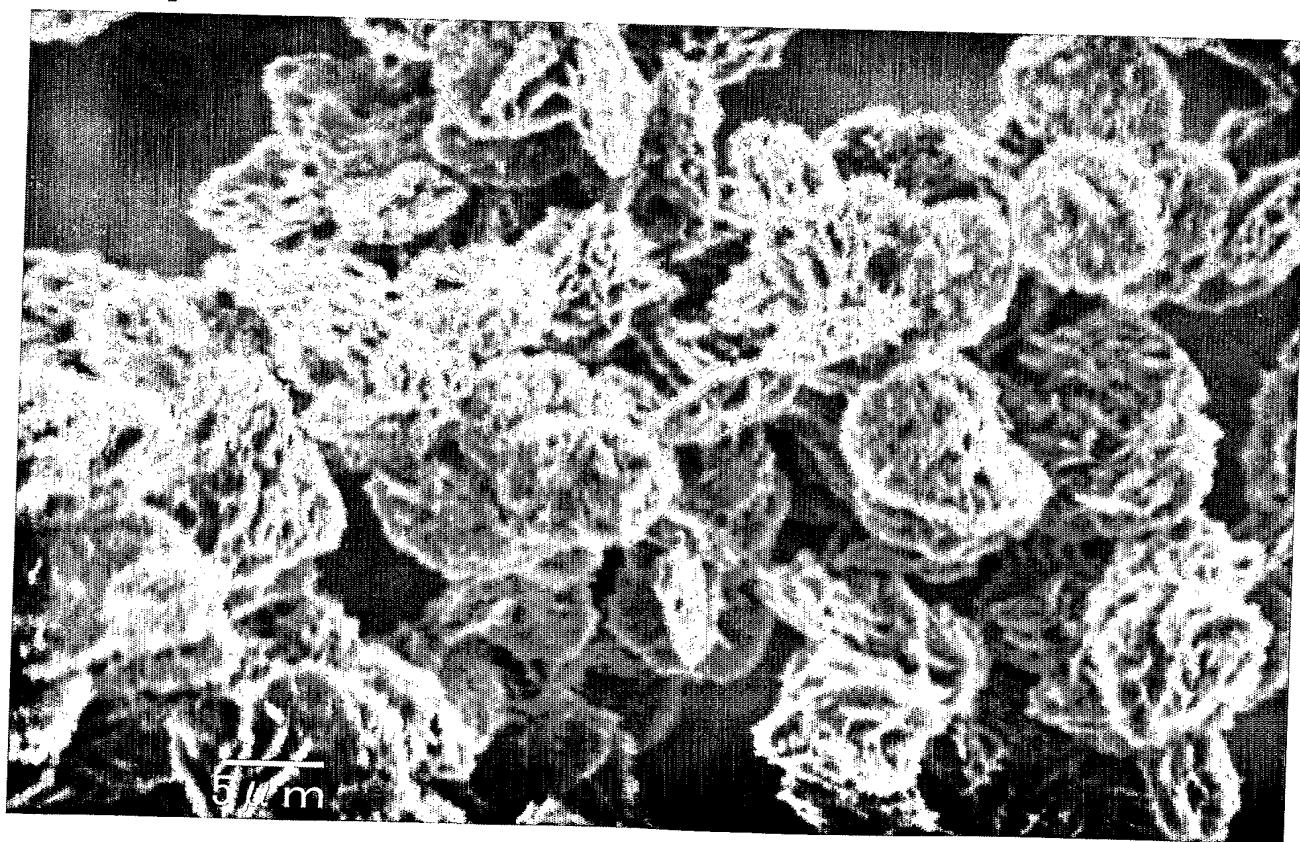
【図 6】



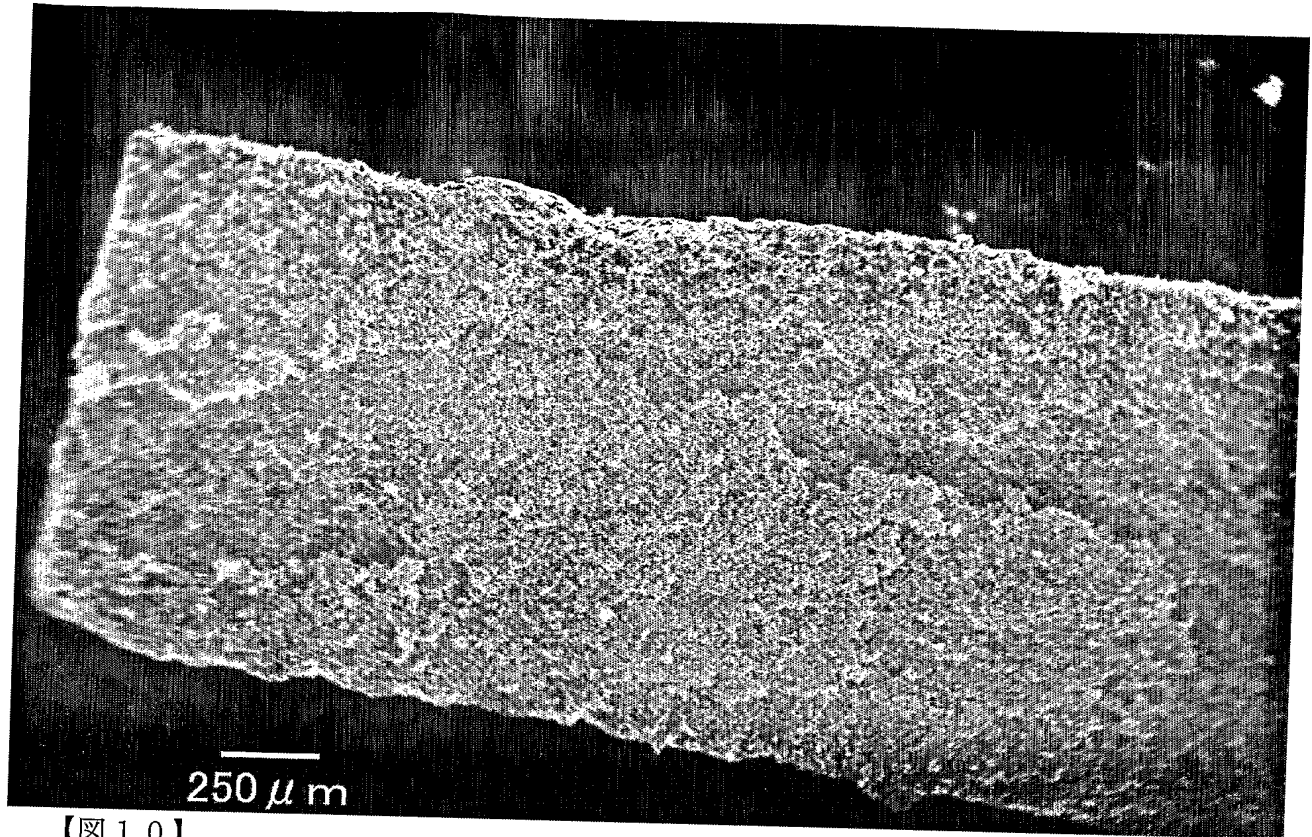
【図 7】



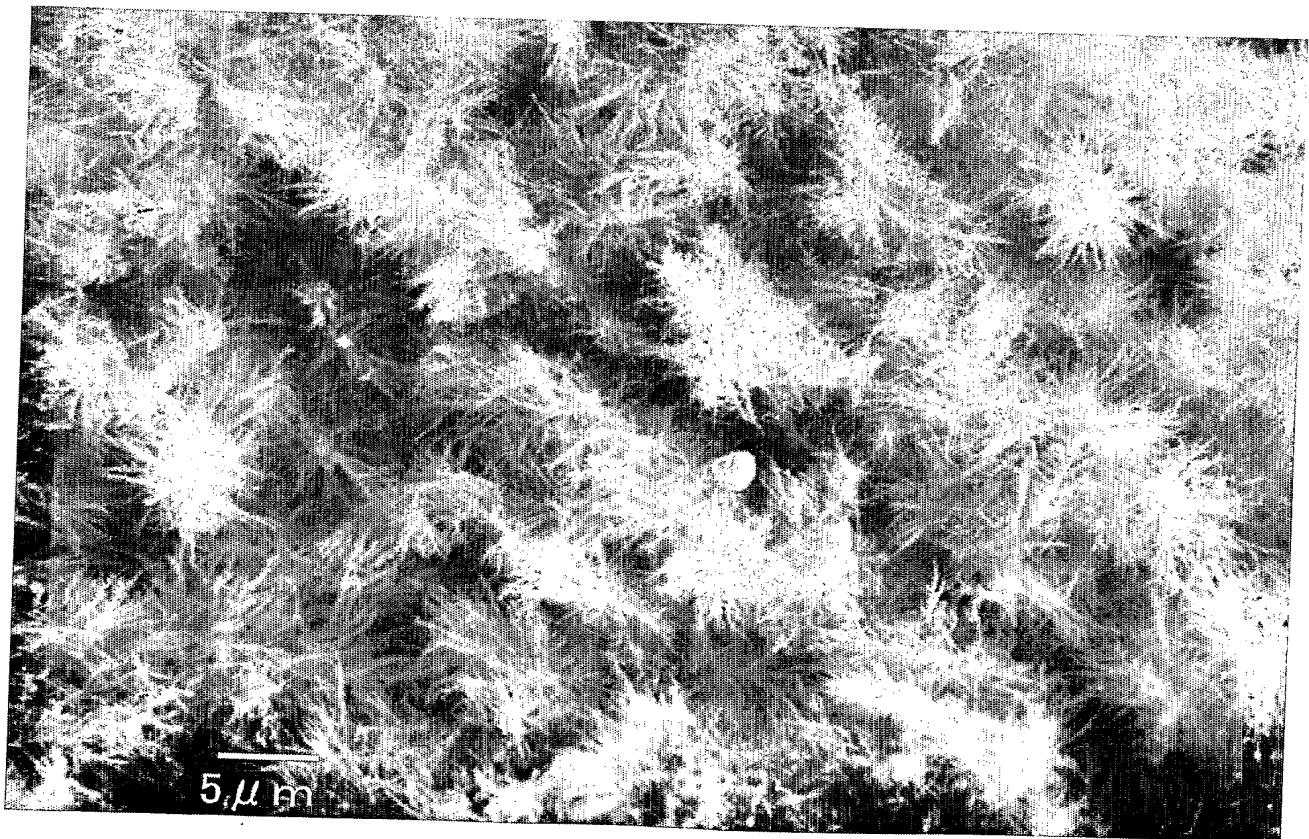
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多様な形状に制御されたポリマー結晶とシリカとの複合体、およびポリマー結晶とシリカとの複合体の簡便な製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明においては、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー結晶が多様な空間形状を取り得ることができ、これがシリカに複写されることにより、該ポリマー結晶とシリカとの複合体は様々な複雑な形状を有する。また、本発明の複合体は直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー結晶表面でゾルゲル反応を進行させることにより、結晶表面がシリカで被覆されたポリマー結晶とシリカとの複合体を簡便に得ることができる。

【選択図】

図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-041335
受付番号	50400260838
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 2月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 2月18日

特願 2 0 0 4 - 0 4 1 3 3 5

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 7 3 7 5 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地

氏 名

財団法人川村理化学研究所